



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Patentschrift  
10 DE 30 28 970 C 3

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:  
C 25 B 9/00  
C 25 B 1/24  
C 25 B 1/16

21 Aktenzeichen: P 30 28 970.4-45  
22 Anmeldetag: 30. 7. 80  
43 Offenlegungstag: 26. 2. 81  
45 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 31. 8. 89  
45 Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents: 3. 6. 93

DE 30 28 970 C 3

BEST AVAILABLE COPY

Patentschrift nach Einspruchsverfahren geändert

30 Unionspriorität: 32 33 31  
03.08.79 IT 24919A-79 28.01.80 IT 19502A-80  
73 Patentinhaber:  
De Nora Permelec S.p.A., Mailand/Milano, IT  
74 Vertreter:  
Kinzebach, W., Dipl.-Chem. Dr.phil.; Riedl, P.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

62 Teil in: P 30 51 012.4  
72 Erfinder:  
Nora, Oronzio de, Mailand/Milano, IT  
56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE-OS 28 56 882  
GB 14 90 650  
GB 12 68 182  
GB 11 84 321  
US 41 11 779  
US 41 00 050  
US 40 75 405  
US 33 79 634  
US 32 97 484  
US 32 82 875  
Urheberschein UDSSR Nr. 644 871;

54 Elektrolysezelle und deren Verwendung

DE 30 28 970 C 3

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektrolysezelle nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

In letzter Zeit wurden intensive Untersuchungen bezüglich des Einsatzes von Ionenaustauscherharzen oder polymeren als ionen-permeable Diaphragmen unternommen, wobei die Polymeren in Form von dünnen Folien oder Membranen vorliegen. Im allgemeinen sind sie nicht durchlöchert und erlauben nicht, daß der Anolyt in die Kathodenkammer fließt. Es ist auch vorgeschlagen worden, daß solche Membranen mit einigen kleinen Perforationen ausgestattet werden, so daß ein geringer Fluß des Anolyts durch diese Membranen ermöglicht wird. Jedoch scheint sich der Hauptteil der Untersuchungen mit undurchlöcherten Membranen zu befassen.

Derartige Membranen und ihre Herstellung sind z. B. in der GB-PS 11 84 321 und den US-PS 32 82 875, 40 75 405, 41 11 779 und 41 00 050 beschrieben.

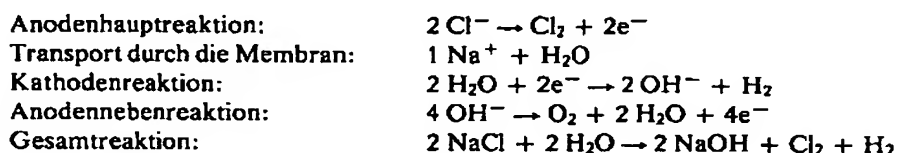
Es ist auch vorgeschlagen worden, eine solche Elektrolyse an einer Anode und Kathode, die durch ein Diaphragma, insbesondere eine Ionenaustauschmembran, getrennt sind, durchzuführen. Dabei bestehen die Anode oder Kathode oder beide aus einer dünnen porösen Schicht eines elektrisch leitenden Materials, das gegenüber elektro-chemischen Angriffen resistent ist, und das mit der Oberfläche des Diaphragmas verbunden oder in anderer Form inkorporiert ist. Ähnliche Elektroden-Membrananordnungen sind schon seit langer Zeit für den Einsatz in Brennstoffzellen vorgeschlagen worden. Diese Zellen wurden "Festpolymerelektrolyt"-Zellen genannt. Diese Zellen wurden lange Zeit als Brennstoffzellen für Gase benutzt und sind erst in letzter Zeit erfolgreich für die elektrolytische Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoffsäure oder aus Alkalimetallchloridsalzlauge angepaßt worden.

Die Elektroden für die Herstellung von Chlor in Festpolymer-Elektrolytzelle bestehen gewöhnlich aus einer dünnen, porösen Schicht eines elektrisch leitenden, elektrokatalytischen Materials, das durch ein Bindemittel permanent auf die Oberfläche einer Ionenaustauschmembran gebunden ist. Das Bindemittel besteht gewöhnlich aus einem fluorierten Polymeren, wie z. B. Polytetrafluoräthylen (PTFE).

Die Herstellung der gas-permeablen Elektroden ist z. B. in der US-PS 32 97 484 beschrieben.

Da die Elektroden der Zelle innig mit den gegenüberliegenden Oberflächen der Membran, die die Anoden- und Kathodenkammern voneinander trennt, verbunden sind und da sie daher nicht einzeln durch Metallgerippe gehalten werden, wurde gefunden, daß der effizienteste Weg zur Zuführung und Verteilung des Stroms zu den Elektroden darin besteht, mit Hilfe von stromleitenden Gerippen eine Vielzahl von gleichmäßig über die gesamte Elektrodenoberfläche verteilten Kontakten zu schaffen. Diese Gerippe sind mit einer Reihe von Vorsprüngen oder Rippen ausgestattet, die beim Zusammenbau der Zelle die Elektrodenoberfläche an einer Vielzahl von gleichmäßig verteilten Punkten berühren. Die Membrane, die auf ihren gegenüberliegenden Oberflächen die mit ihr verbundenen Elektroden trägt, muß dann zwischen die zwei stromleitenden anodischen bzw. kathodischen Gerippe bzw. Kollektoren gepreßt werden.

Im Gegensatz zu dem, was in Brennstoffzellen geschieht, in denen die Reaktanten gasförmig, die Stromdichten gering sind und in denen praktisch keine elektrodischen Nebenreaktionen auftreten können, ergeben sich bei den Festelektrolytzellen, die für die Elektrolyse von Lösungen, wie z. B. Natriumchloridsalzlauge benutzt werden, nur schwer zu lösende Probleme. In einer Zelle für die Elektrolyse von Natriumchloridsalzlauge finden an verschiedenen Orten der Zelle die folgenden Reaktionen statt:



Daher findet an der Anode neben der gewünschten Hauptreaktion, der Chlorentladung, auch eine Wasseroxidation mit nachfolgender Sauerstoffentwicklung statt, die so niedrig wie möglich gehalten wird. Diese Tendenz zur Sauerstoffentwicklung wird besonders durch eine alkalische Umgebung an den aktiven Stellen der Anode verstärkt. Diese bestehen aus Katalysatorpartikeln, die die Membran berühren. Tatsächlich besitzen die für die Elektrolyse von Alkalimetallhalogeniden geeigneten Kationenaustauschmembranen eine Ionenüberföhrungszahl, die ungleich 1 ist. Wenn der Alkaligehalt in dem Katholyten hoch ist, erlauben es einige dieser Membranen, daß eine gewisse Wanderung von Hydroxylanionen von dem Katholyten zu dem Anolyten durch die Membran stattfindet. Zudem sind für einen wirksamen Transfer von flüssigem Elektrolyt zu den aktiven Oberflächen der Elektroden und für die Gasentwicklung daran Anoden- und Kathodenkammern erforderlich, die wesentlich größere Strömungsbereiche für die Elektrolyten und die Gase besitzen als die, die in Brennstoffzellen verwendet werden.

Die Elektroden müssen im Gegensatz dazu, um einen wirksamen Massenaustausch mit dem Hauptteil des flüssigen Elektrolyten zu ermöglichen, eine Mindestdicke, gewöhnlich im Bereich von 40 bis 160 µm, aufweisen. Es kommt auch noch eine weitere Schwierigkeit hinzu. Die Elektroden, insbesondere die Anode, werden aus elektrokatalytischen und elektrisch leitenden Materialien hergestellt. Diese Materialien bestehen häufig aus einem gemischten Oxid, wie z. B. einem Metalloxid der Platingruppe oder einem pulverigen Metall, das durch ein Bindemittel, das nur eine geringe oder keine elektrische Leitfähigkeit besitzt, zusammengehalten wird. Die Elektroden sind daher in Richtung ihrer Hauptabmessung kaum leitend. Daher ist sowohl eine hohe Dichte von Kontakten mit dem Kollektor als auch ein einheitlicher Kontaktdruck erforderlich, um den Ohm'schen Abfall in der Zelle zu begrenzen und um eine einheitliche Stromdichte über die gesamte aktive Oberfläche der Zelle zu gewährleisten.

Bis jetzt war es extrem schwierig, diese Erfordernisse zu erfüllen, insbesondere in Zellen, die durch große Oberflächen gekennzeichnet sind, wie die, die industriell in Anlagen für die Herstellung von Chlor mit einer Kapazität von im allgemeinen mehr als 100 Tonnen Chlor pro Tag benutzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen erfordern industrielle Elektrolysezellen Elektrodenoberflächen in der Größenordnung von wenigstens 0,5 m<sup>2</sup>, vorzugsweise 1 bis 3, oder mehr und sind oft elektrisch in Reihe geschaltet, so daß Elektrolyser entstehen, die aus vielen bipolaren Zellen bestehen, die durch Zugstangen oder hydraulische oder pneumatische Gestelle in einer Art Filterpreßanordnung zusammengehalten werden.

Zellen dieser Größe verursachen große technologische Probleme. Es müssen stromleitende Gerippe, d. h. Stromkollektoren, hergestellt werden, die extrem niedrige Toleranzen bezüglich der Planarität der Kontakte aufweisen und die nach dem Zusammenbau der Zelle einen einheitlichen Kontaktdruck über die Elektrodenoberfläche gewährleisten. Zudem muß zur Begrenzung des Ohm'schen Abfalls in dem festen Elektrolyten in der Zelle die Membran sehr dünn sein, wobei ihre Dicke oft weniger als 0,2 mm und selten mehr als 2 mm beträgt. Die Membran kann auch sehr leicht beschädigt werden oder an den Punkten, an denen beim Schließen der Zelle ein übermäßiger Druck auftritt, dünne Stellen aufweisen. Somit müssen der anodische und der kathodische Kollektor nicht nur fast planar sondern auch fast parallel sein.

In Zellen geringer Größe kann ein hoher Grad von Planarität und Parallelität aufrechterhalten werden, indem zum Ausgleich geringer Abweichungen von einer exakten Planarität und Parallelität die Kollektoren eine gewisse Flexibilität besitzen. In der US-Anmeldung Nr. 57 255 vom 12. Juli 1979 wird eine monopolare Festelektrolytzelle für die Elektrolyse von Natriumchlorid offenbart, in der sowohl der anodische als auch der kathodische Stromkollektor aus Netzen oder expandierten Blechen, die auf entsprechende Reihen von zueinander versetzten senkrechten Metallrippen geschweißt sind, besteht, wobei beim Zusammenbau der Zelle ein gewisses Biegen der Netze erlaubt wird, so daß ein gleichmäßiger Druck auf die Membranoberflächen ausgeübt wird.

In der US-Anmeldung Nr. 9 51 984 vom 16. Okt. 1978 wird eine bipolare Festelektrolytzelle zur Elektrolyse von Natriumchlorid beschrieben, in dem die bipolaren Abscheider an ihren beiden Seiten und in dem den Elektroden entsprechenden Gebiet mit einer Reihe von Rippen oder Vorsprüngen versehen sind. Zum Ausgleich der geringen Abweichungen von Planarität und Parallelität ist die Einfügung von elastischen Mitteln vorgesehen, die aus zwei oder mehr Ventilmetalnetzen oder expandierten Blechen bestehen, die mit einem nicht passivierbaren Material überzogen sind, wobei diese elastischen Mittel zwischen den Anodenseitenrippen und der mit der anodischen Seite der Membran verbundenen Anode zusammengepreßt werden.

Es wurde jedoch gefunden, daß diese in den beiden Patentanmeldungen vorgeschlagenen Lösungen schwerwiegende Einschränkungen und Nachteile für Zellen nach sich ziehen, die durch große elektrodische Oberflächen charakterisiert sind. Erstens scheint der Kontaktdruck nicht einheitlich zu sein, wodurch Stromkonzentrationen an Punkten mit größerem Kontaktdruck auftreten. Dies führt zu Polarisationsphänomenen und der damit verwandten Desaktivierung der Membran und der katalytischen Elektroden. Zudem treten beim Zusammenbau der Zelle oft lokale Brüche der Membran und lokale mechanische Verluste des katalytischen Materials auf. Zweitens muß für eine sehr hohe Planarität und Parallelität der bipolaren Separatoroberflächen Vorsorge getroffen werden, jedoch erfordert dies eine präzise und teure maschinelle Bearbeitung der Rippen und der abschließenden Oberfläche des bipolaren Abscheiders. Zudem führt die hohe Steifigkeit der Elemente zu einem Druckaufbau entlang einer Reihe, wodurch die Anzahl der in einer einzelnen Filterpressenanordnung zusammenbaubaren Elemente begrenzt wird.

Als Folge dieser Schwierigkeiten kann ein gegen die Elektrode gepreßtes Stromverteilernetz sogar einige Elektrodenzonen unberührt lassen oder nur geringfügig berühren, so daß sie im wesentlichen unwirksam sind. Vergleichsversuche, die durch Pressen des Verteilungssiebtes gegen druckempfindliches Papier, das in der Lage ist, einen dem Sieb entsprechenden sichtbaren Eindruck aufzuweisen, durchgeführt worden sind, haben gezeigt, daß eine wesentliche Fläche von ungefähr 10% bis sogar 30 bis 40% der Siebfläche keine Markierung auf dem Papier hervorrufen. Dies zeigt, daß große Flächen unberührt bleiben, d. h. wesentliche Elektrodenoberflächenzonen sind funktionsunfähig oder fast funktionsunfähig.

Die DE-OS 28 56 883 beschreibt eine Elektrolysevorrichtung, bei der zwischen Kathode und Kathodenplatte ein flüssigkeitsdurchlässiges, elektrisch leitfähiges Metallnetz angeordnet sein kann. Diese Netze sind relativ steif und dienen dazu, einen Kontakt mit der Elektrode herzustellen und die Kontaktfläche mit der Anode zu variieren. Auch diese Elektrolysevorrichtung weist jedoch die bereits oben geschilderten Nachteile auf.

Die US-PS 33 79 634 beschreibt eine Elektrolysezelle zur Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff, die zur Verwendung im Weltraum und damit unter Bedingungen der Schwerelosigkeit geeignet sein soll. Bei der beschriebenen Elektrolysevorrichtung sind flexible Elektroden vorgesehen, die an eine Asbest/Filterpapierschicht gepreßt werden. Das Anpressen erfolgt durch Metallwellbleche, die aufgrund ihrer Struktur nur teilweise mit den Elektroden in Kontakt stehen können. An den Kontaktstellen kommt es daher zur Ausbildung eines unerwünschten hohen Drucks. Außerdem kann mit einer derartigen Anordnung nicht verhindert werden, daß sich zwischen den einzelnen Kontaktpunkten die Elektroden aufwölben, so daß kein gleichmäßiger Kontakt zwischen Elektroden und Diaphragma oder Membran zustande kommt.

Die SU-PS 6 44 871 beschreibt eine Elektrolysevorrichtung, bei der die Elektroden mit sich verformenden Elementen versehen sind, die L-förmig oder gitterartig ausgebildet sind. Damit soll erreicht werden, daß der Abstand zwischen Elektroden und Diaphragma oder Membran möglichst gering und konstant gehalten wird. Diese Vorrichtung besitzt die gleichen Nachteile, wie sie oben in Zusammenhang mit der US-PS 33 79 634 aufgezeigt wurden.

Die GB-PS 14 90 650 beschreibt eine Elektrolysezelle zur Elektrolyse von Dampf bei 800—1000° C. Bei dieser Elektrolysevorrichtung besteht die Kathode aus einem porösen Keramik-Metallverbundmaterial oder Keramik, worauf eine Schicht aus einem Festelektrolyten aufgebracht ist. Der Festelektrolyt wiederum ist mit einer porösen Schicht versehen, die die Anode darstellt. Weiter ist ein leitfähiger Metallschwamm zur Ableitung des

Stroms zwischen den Metallelelementen und der Kathode und der Anode vorgesehen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektrolysezelle zur Verfügung zu stellen, bei der die Elektrodenoberfläche und die ionenselektive Membran in möglichst gleichmäßigem über die gesamte Elektrodenoberfläche wirksamem Kontakt steht, ohne daß ein übermäßiger Druck an bestimmten Stellen vorliegt, so daß Polarisationsphänomene und eine Desaktivierung der Membran und der Elektroden vermieden werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die erfindungsgemäße Elektrolysezelle mit den im Kennzeichen des Anspruchs 1 genannten Merkmalen.

Die Unteransprüche betreffen zweckmäßige bzw. bevorzugte Ausführungsformen.

Erfindungsgemäß wird ein wirksamer elektrischer Kontakt zwischen der porösen Elektrodenoberfläche und der Membran über die ganze Fläche erzielt, ohne daß ein übermäßiger Druck an bestimmten Stellen hervorgerufen wird.

Diese kompressible Schicht besitzt federähnliche Eigenschaften und ihre Dicke kann daher um 10 bis 60% der ursprünglichen Dicke vermindert werden durch von der Rückwand oder einem Druckglied ausgeübten Druck gegen die die Elektrodenschicht tragende Membran. Nach Wegfall des Spanndruckes kann sie sich wieder bis zu ihrer ursprünglichen Dicke ausweiten. Somit übt sie durch ihre elastischen Eigenschaften im wesentlichen einen einheitlichen Druck gegen die die Elektrodenschicht tragende Membran aus, da sie in der Lage ist, die Druckbeanspruchung zu verteilen und Ungleichmäßigkeiten der mit ihr in Kontakt stehenden Oberflächen auszugleichen. Die kompressible Matte ermöglicht auch einen schnellen Zugang des Elektrolyten zu der Elektrode und eine schnelle Abführung der Elektrolyseprodukte als Gas oder Flüssigkeit.

Sie besitzt somit eine offene Struktur und schließt ein großes freies Volumen ein. Die elastisch kompressible Matte ist elektrisch leitend und besteht im allgemeinen aus einem Metall, das gegenüber den elektrochemischen Angriffen des mit ihm in Kontakt stehenden Elektrolyten resistent ist. Somit verteilt diese Matte Polarität und Strom über die gesamte Elektrodenschicht. Sie kann mit den Elektrodenschichten direkt verbunden sein, jedoch kann diese leitende elastische, kompressible Matte vorzugsweise ein elektrisch leitendes Sieb aus Nickel, Titan, Niob oder einem anderen resistenten Metall, das zwischen der Matte und der Membran angebracht ist, aufweisen.

Das Sieb ist ein dünnes, durchlöchertes Blatt, das sich leicht biegt und jeder Oberflächenungleichheit in der Elektrodenoberfläche anpaßt. Es kann ein Sieb mit einem feinen Netzwerk oder ein perforierter Film sein. Gewöhnlich besitzt es feinere Maschen oder Poren als die kompressible Schicht und ist wenig kompressibel oder im wesentlichen nicht kompressibel. In jedem Fall wird eine offene Maschenschicht gegen oder an die Membran gedrückt, wobei die gegenüberliegende oder Gegenelektrode oder wenigstens eine gas- oder elektrolyt-permeable Oberfläche davon gegen die gegenüberliegende Seite der Membran gepreßt wird. Da die kompressible Schicht und, falls vorhanden, das feinere Sieb nicht mit der Membran verbunden ist, ist es entlang der Membranoberfläche bewegbar (verschiebbar) und kann sich deshalb leicht den Konturen der Membran und der Gegenelektrode anpassen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle ist dadurch gekennzeichnet, daß der Stromkollektor oder die Elektrode aus einem im wesentlichen offenmaschigen, planaren, elektrisch leitenden Metalldrahtgeflecht, das ein offenes Netzwerk besitzt, besteht und aus einem gegenüber dem Elektrolyt und den Elektrolyseprodukten resistenten Drahtgewebe zusammengesetzt ist, wobei einige oder alle Drähte eine Reihe von Spiralen, Wellen oder Crimps oder irgendeine andere wellenförmige Kontur ergeben, deren Durchmesser oder Amplitude wesentlich größer ist als die Dicke des Drahtes und vorzugsweise der Dicke des Gegenstandes entspricht, d. h. diese Crimps oder Falten verlaufen so, daß sie die Dicke des Netzes ausfüllen.

Diese Falten in Form von Crimps, Spiralen, Wellen oder dergleichen besitzen Seitenteile, die gegenüber der Senkrechten zur Dicke des gefalteten Gewebes so gekrümmt und geneigt sind, daß, falls der Kollektor zusammengedrückt wird, der Druck lateral übertragen wird, so daß der Druck gleichmäßiger über die Elektrodenfläche verteilt wird. Einige Spiralen oder Drahtschlingen, die aufgrund von Unregelmäßigkeiten in der Planarität und Parallelität der das Gewebe zusammendrückenden Oberflächen einer größeren Kompressionskraft als der, welche auf die benachbarten Zonen wirkt, unterworfen werden können, sind in der Lage, die überschüssige Kraft besser aufzunehmen und durch Übertragung auf die benachbarten Spiralen oder Drahtschlingen besser zu verteilen.

Daher gleicht das Gewebe den Druck gut aus und verhindert, daß die auf einen einzelnen Kontaktpunkt wirkende elastische Kraft eine Grenze überschreitet, bei der die Membran zu sehr geklemmt oder durchstoßen wird. Diese Selbstanpassung des elastischen Kollektors sorgt für eine gute und gleichmäßige Kontaktverteilung über die gesamte Oberfläche der Elektrode.

Eine sehr wirksame Ausführungsform besteht aus einer Reihe von spiralförmigen, zylindrischen Drahtspiralen, deren Spiralen mit denen der benachbarten Spiralen schlingenförmig und maschenförmig gegenseitig verwoben sind. Die Spiralen besitzen im wesentlichen eine Länge, die der Höhe oder der Breite der Elektrodenkammer entspricht oder sind wenigstens 10 oder mehr cm lang. Die Anzahl der maschenförmig verbundenen Spiralen ist so groß, daß sie sich über die gesamte Breite der Kammer erstrecken. Der Durchmesser der Spiralen beträgt das 5- bis 10fache des Drahtdurchmessers der Spiralen. Gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform stellt die Drahtelix selbst einen sehr kleinen Teil des Teils der Elektrodenkammer, die von der Helix umschlossen wird, dar. Daher ist die Helix an allen Seiten offen, wodurch sich ein Innenkanal ergibt, der die Zirkulation des Elektrolyten und das Aufsteigen der Gasblasen entlang der Kammer ermöglicht.

Jedoch ist es nicht notwendig, daß die zylindrischen Spiralen maschenförmig mit den benachbarten Spiralen, wie oben beschrieben, verwoben sind. Sie können auch aus einzelnen benachbarten Metalldrahtspiralen bestehen. In diesem Fall liegen die Spiralen nebeneinander, wobei die entsprechenden Schlingen lediglich in alternierender Folge ineinandergreifen. Bei dieser Art kann eine höhere Kontaktpunktdichte durch die zusammenwirkenden Ebenen, die durch die Gegenelektrode oder den Gegenstromkollektor und die Zellenendplatte gebildet

werden, erreicht werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform besteht die Matte (Stromkollektor oder Verteiler) aus einem gekräuselten bzw. gewirkten Maschenwerk aus Metalldraht, wobei jeder einzelne Draht eine Reihe von Wellen bildet, deren Amplitude der maximalen Höhe der Kräuselung des gewirkten Maschenwerks bzw. Gewebes entspricht. Jeder Metalldraht berührt somit in alternierender Folge die Zellendplatte, die dazu dient, Druck auszuüben und die mit der Membranoberfläche verbundene poröse Elektrodenschicht oder das in der Mitte liegende zwischen der Elektrodenschicht oder der Membran und der kompressiblen Schicht angeordnete flexible Sieb. Wenigstens ein Teil des Maschenwerks verläuft quer zur Dicke des Gewebes und ist für den Elektrolytfluß offen.

Alternativ können zwei oder mehr individuell gekräuselte gewirkte Geflechte oder Gewebe übereinander gelegt werden, so daß ein Kollektor mit der gewünschten Dicke erhalten wird.

Die Kräuselung des Metallgeflechtes oder Gewebes verleiht dem Kollektor unter einer Belastung, die wenigstens 4,9 bis 196,2 kPa, bezogen auf die Oberflächeneinheit von 1 cm<sup>2</sup> beträgt, wobei die Belastung z. B. durch die Rücken- oder Endplatte ausgeübt wird, eine große Kompressibilität und eine hervorragende Kompressionselastizität.

Die erfindungsgemäße Elektrode besitzt nach dem Zusammenbau der Zelle eine Dicke, die vorzugsweise der Tiefe der Elektrodenkammer entspricht. Jedoch kann die Tiefe der Kammer in geeigneter Weise auch größer gemacht werden. In diesem Fall kann ein durchlöcherter und im wesentlichen steifes Sieb oder eine Platte, die von der Oberfläche der Rückwand der Kammer getrennt gehalten wird, als Oberfläche dienen, die gegen die kompressible, elastische Kollektormatte Druck ausübt. In diesem Fall ist der Raum hinter dem steifen Sieb offen und stellt einen Elektrolytkanal dar, durch den entwickeltes Gas und Elektrolyt fließen können. Die Matte kann zu einem viel geringeren Volumen (10–60% der ursprünglichen Dicke) zusammengepreßt werden. Sie kann z. B. aber auch auf ungefähr 50 bis 90% oder mehr ihres ursprünglichen Volumens und/oder Dicke zusammengepreßt werden. Sie wird zwischen der Membran und der leitenden Rückplatte der Zelle zusammengepreßt, indem diese Teile zusammengeklemt werden. Die komprimierte Matte ist bewegbar, d. h. sie ist nicht mit der Zellenendplatte oder dem dazwischenliegenden Sieb verschweißt oder verbunden und überträgt den Strom im wesentlichen durch mechanischen Kontakt und sie ist in geeigneter Weise mit der elektrischen Stromquelle und mit der Elektrode verbunden.

Die Matte ist bewegbar und verschiebbar hinsichtlich der benachbarten Oberflächen der Elemente, mit denen sie in Kontakt steht. Wenn Preßdruck angelegt wird, können die die elastische Matte zusammensetzenden Schlingen und Spiralen sich biegen und lateral rutschen und den Druck gleichmäßig über die gesamte Oberfläche, mit denen sie in Kontakt stehen, verteilen. Dies funktioniert besser, als wenn einzelne Federn über eine Elektrodenoberfläche verteilt werden, da die Federn fixiert sind und keine Wechselwirkung zwischen den Druckpunkten zum Ausgleich von Oberflächen-Ungleichmäßigkeiten der Auflageflächen auftritt.

Ein großer Teil des Preßdruckes der Zelle wird elastisch von jeder einzelnen Spirale oder Welle von Metalldrähten, die den Stromkollektor bilden, aufgenommen. Da im wesentlichen durch die unterschiedliche elastische Deformation von einer oder mehreren Spiralen oder Crimps bezüglich der benachbarten keine großen mechanischen Belastungen auftreten, wird durch Verwendung der elastischen Matte ein Durchstechen der Membran oder die Ausbildung dünner Stellen an den stärker belasteten Punkten oder Zonen beim Zusammenbau der Zellen wirksam verhindert. Ziemlich hohe Abweichungen von der Planarität der stromführenden Struktur der gegenüberliegenden Elektrode können somit toleriert werden. Ebenfalls können Abweichungen von der Parallelität zwischen dieser Struktur und der Rückplatte der Zelle oder der rückwärtigen Druckplatte toleriert werden.

Die erfindungsgemäße Elektrode ist vorteilhafterweise die Kathode und ist mit einer Anode assoziiert oder liegt ihr gegenüber. Diese Anode kann steifer sein, was bedeutet, daß die Elektrode auf der Anodenseite mehr oder weniger fest abgestützt wird. In den Zellen für die Elektrolyse von Natriumchloridlaugen besteht die Kathodenmatte oder die kompressible Platte vorzugsweise aus einem Draht aus Nickel, einer Nickellegierung oder aus rostfreiem Stahl, da diese Materialien gegenüber Ätzkanal oder Wasserstoff sehr beständig sind und nicht brüchig werden. Die Matte kann zur Verminderung der Wasserstoffüberspannung mit einem Platingruppenmetall oder -metalloxid, Kobalt oder Kobaltoxid oder anderen Elektrokatalysatoren überzogen werden.

Jedes andere Metall, das in der Lage ist, seine Elastizität beim Betrieb aufrechtzuerhalten, inklusive Titan, das gewünschtenfalls mit einem nicht passivierbaren Überzug, wie z. B. einem Platingruppenmetall oder einem Platingruppenmetalloxid überzogen ist, kann benutzt werden. Letzteres ist insbesondere bei sauren Anolyten nützlich.

Wie schon zuvor erwähnt, kann eine Elektrodenschicht aus Teilchen eines Platingruppenmetalls oder -oxids oder eines anderen resistenten Materials mit der Membran verbunden werden. Diese Schicht besitzt gewöhnlich wenigstens eine Dicke von ungefähr 40 bis 150 µm und kann im wesentlichen so hergestellt werden, wie es in der US-PS 32 97 484 beschrieben ist. Falls gewünscht, kann die Schicht auf beide Seiten der Membran aufgebracht werden. Da die Schicht im wesentlichen nicht unterbrochen ist, obwohl sie gas- und elektrolyt-permeabel ist, schirmt sie die kompressible Matte ab und entsprechend findet die Elektrolyse hauptsächlich, d. h. praktisch vollständig, an der Schicht statt, wobei nur eine geringe Elektrolyse, falls überhaupt, z. B. Gasentwicklung, an der zusammengedrückten Matte stattfindet; die an die Rückseite der Schicht anstößt. Diese trifft insbesondere dann zu, wenn die Partikel der Schicht eine niedrigere Wasserstoff-(oder Chlor-)Überspannung besitzen als die Matenoberfläche. In diesem Fall dient die Matte hauptsächlich als Stromverteiler oder Kollektor, der den Strom über die weniger elektrisch leitende Schicht verteilt.

Wenn die kompressible Matte direkt an die Membran stößt oder wenn sich sogar zwischen der Matte und der Membran ein dazwischenliegendes durchlöcherter elektrisch leitendes Sieb oder ein anderer perforierter Leiter befindet, führt die offenmaschige Struktur dazu, daß dem Elektrolyten störungsfreie Wege zu von der Membran entfernt liegenden Gebieten zur Verfügung stehen. Der Elektrolyt kann auch zu Gebieten gelangen, die auf der Vorderseite, im Inneren und im hinteren Teil der kompressiblen Matte liegen. Somit kann die zusammenge-



drückte Matte, die offen und nicht vollständig abgeschirmt ist, selbst eine aktive Elektrodenoberfläche bereitstellen, die das 2- oder 4fache (oder mehr) der gesamten vorstehenden Oberfläche, die sich im direkten Kontakt mit der Matte befindet, ausmachen.

In der GB-PS 12 68 182 ist vorgeschlagen worden, die Oberfläche durch eine mehrschichtige Elektrode zu vergrößern. Dort wird eine mehrschichtige Kathode beschrieben, die äußere Schichten von expandiertem Metall und innere Schichten aus einem dünneren und kleineren Geflecht, das ein gewirktes Geflecht sein kann, aufweist, wobei die Kathode eine Kationenaustauschmembran berührt und wobei ein Elektrolyt durch die Kathode fließt.

Erfindungsgemäß wurde gefunden, daß eine niedrigere Spannung erhalten wird, wenn man eine kompressible Matte verwendet. Bei dieser Matte verläuft durch Wellung, Faltung, Kräuseln oder irgendeine andere Formgebung ein wesentlicher Teil der Drähte oder Leiter wenigstens ein Stück quer zur Dicke der Matte. Gewöhnlich sind diese Drähte gekrümmt, so daß sie sich, wenn die Matte zusammengepreßt wird, zur Verteilung des Druckes elastisch biegen. Dadurch wird den hinten liegenden Drähten im wesentlichen dasselbe Potential wie den Drähten, die die Membran berühren, verliehen.

Wenn eine solche Matte gegen die Membran gedrückt wird, gleichgültig, ob ein Netz dazwischen liegt oder nicht, kann bei demselben Stromfluß, der erreicht werden kann, wenn die Matte oder ihr dazwischen liegendes Netz nur die Membran berührt, kann man mit einer Spannung auskommen, die um 5 bis 150 Millivolt niedriger ist. Dies bedeutet eine wesentliche Verminderung des Kilowattstundenverbrauchs pro Tonne entwickelten Chlors. Wenn die Matte zusammengedrückt wird, nähern sich die Teile der Matte, die von der Membran entfernt liegen, der Membran, verbleiben jedoch in einem gewissen Abstand von der Membran, und die Wahrscheinlichkeit und das tatsächliche Ausmaß der Elektrolyse an den entfernteren Teilen der Matte nehmen zu. Diese Vergrößerung der Oberfläche erlaubt eine wirkungsvollere Elektrolyse, ohne daß die Spannung übermäßig ansteigt.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß die Matte selbst im hinteren Bereich besser gegen Korrosion geschützt ist. Wenn z. B. eine kompressible Nickelmatte gegen eine durchgehende Schicht von hochleitenden Elektrodenpartikeln stößt, die mit der Membran verbunden sind, kann die elektrische Abschirmung so groß sein, daß nur eine geringe oder keine Elektrolyse an der Matte stattfindet. Es wurde beobachtet, daß in einem solchen Fall die Nickelmatte zur Korrosion neigt, insbesondere dann, wenn mehr als 15 Gew.-% Alkalimetallhydroxide und ein gewisser Anteil Chloride zugegen waren. Durch diese mit der Membran in direktem Kontakt stehende offene, mit Löchern versehene Struktur ergibt sich ein offener Zugang zu den weiter hinten liegenden Teilen und sogar zur Rückseite der Matte, so daß ihre dem Elektrolyt ausgesetzten Oberflächen wenigstens negativ polarisiert oder kathodisch gegen Korrosion geschützt werden. Dies gilt sogar für Oberflächen, an denen keine Gasentwicklung oder eine andere Elektrolyse stattfindet. Diese Vorteile treten speziell bei Stromdichten über 1000 Ampere pro m<sup>2</sup> Elektrodenfläche, bezogen auf die Gesamtfläche der Elektrode, in Erscheinung.

Vorzugsweise wird die elastische Matte unter einem Kompressionsdruck von 4,9 bis 196,2 kPa bezogen auf die Oberflächeneinheit von 1 cm<sup>2</sup> auf ungefähr 10 bis 60% (z. B. aber auch 30—80%) ihrer ursprünglichen, unkomprimierten Dicke zusammengedrückt. Selbst in ihrem komprimierten Zustand muß die elastische Matte noch sehr porös sein, da das Verhältnis zwischen dem Porenvolumen und dem von der zusammengedrückten Matte eingenommenen Volumen vorteilhafterweise, in Prozent ausgedrückt, wenigstens 75% (selten unter 50%) und vorzugsweise zwischen 85% und 96% beträgt. Dies kann folgendermaßen berechnet werden. Das Volumen, das die bis zum gewünschten Ausmaß komprimierte Matte einnimmt, und ihr Gewicht werden gemessen. Da die Dichte des Metalls der Matte bekannt ist, kann ihr Festvolumen berechnet werden, indem das Volumen durch die Dichte geteilt wird. Dies ergibt das Volumen des festen Mattengebildes. Das Porenvolumen wird erhalten, indem diese Zahl von dem Gesamtvolumen abgezogen wird.

Der Durchmesser des benutzten Drahtes kann in Abhängigkeit von der Art der Form oder Struktur in einem weiten Bereich variieren. Jedoch ist er in jedem Fall klein genug, um die gewünschten Eigenschaften bezüglich Elastizität und Verformbarkeit bei dem Druck zu erhalten, der beim Zusammenbau der Zelle auftritt. Zur Gewährleistung eines guten elektrischen Kontaktes zwischen den mit der Membran verbundenen Elektroden und den entsprechenden stromführenden Gebilden oder Kollektoren ist normalerweise beim Zusammenbau ein Druck von 4,9 bis 49 kPa bezogen auf die Oberflächeneinheit von 1 cm<sup>2</sup> erforderlich. Es können aber auch höhere Drücke angewendet werden, gewöhnlich bis zu 196,2 kPa bezogen auf die Oberflächeneinheit von 1 cm<sup>2</sup>.

Wenn die erfindungsgemäße elastische Elektrode um ungefähr 1,5 bis 3 mm verformt worden ist, d. h. bei einem Druck von ungefähr 39,2 kPa pro cm<sup>2</sup> projizierter Oberfläche auf nicht mehr als 60% seiner nicht komprimierten Dicke zusammengedrückt worden ist, kann in Zellen mit großer Oberflächenausbildung und mit Abweichungen bezüglich der Planarität von bis zu 2 mm pro Meter ein guter Kontaktdruck mit den Elektroden erhalten werden.

Der Metalldrahtdurchmesser beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 mm oder weniger und 0,7 mm, während die Dicke des nicht komprimierten Gegenstandes (das bedeutet entweder der Spiraldurchmesser oder die Amplitude der Kräuselung) das 5- oder mehrfache des Drahtdurchmessers, vorzugsweise von 4 bis 20 mm beträgt. Es ist somit offensichtlich, daß die kompressible Sektion ein großes freies Volumen einschließt, das ist der Anteil des eingenommenen Volumens, der für den Elektrolytfluß und Gasfluß frei und offen ist. In den oben beschriebenen gefalteten Geweben, die diese komprimierten Drahthelices aufweisen, beträgt dieser Prozentsatz an freiem Volumen mehr als 75% des von dem Gewebe eingenommenen Gesamtvolumens.

Wenn der Einsatz teilchenförmiger Elektroden oder anderer poröser Elektrodenschichten, die direkt mit der Membranoberfläche verbunden sind, nicht beabsichtigt ist, reicht die elastische Matte oder das elastische Gewebe direkt an die Membran heran und dient als Elektrode. Es wurde nun überraschend gefunden, daß durch eine ausreichende Dichte von elastischen, zwischen der Elektrodenoberfläche und der Membran angebrachten Kontaktpunkten die Zellspannung verglichen mit der Zellspannung bei Verwendung von gebundenen porösen

Elektrodenschichten nicht nachteilig beeinflußt wird. Die Dichte an Kontaktpunkten sollte wenigstens ungefähr 30 Punkte pro  $\text{cm}^2$  Membranoberfläche und insbesondere ungefähr 50 Punkte oder mehr pro  $\text{cm}^2$  betragen. Die Kontaktfläche der einzelnen Kontaktpunkte sollte so klein wie möglich sein und das Verhältnis der gesamten Kontaktfläche zu der entsprechenden anliegenden Membranfläche sollte kleiner als 0,6 und vorzugsweise kleiner als 0,4 sein.

Im Betrieb hat es sich als geeignet erwiesen, ein biegsames Metallsieb, das eine lichte Maschenweite von höchstens 2 mm, vorzugsweise 0,85 mm u. gewöhnlich zwischen 0,85 u. 0,075 mm besitzt oder ein feines Geflecht aus expandiertem Metall mit ähnlichen Eigenschaften zu verwenden, das sich zwischen der elastisch komprimierten Matte und der Membran befindet.

Wenn sehr enge und dichte Kontakte federnd zwischen dem Elektrodensieb und der Membranoberfläche vorliegen, findet der Hauptteil der Elektrodenreaktion an der Kontaktfläche zwischen der Elektrode und den in dem Membranmaterial enthaltenen Ionenaustauschgruppen statt. Dabei findet der Hauptteil der Ionenleitung in oder durch die Membran statt, während nur eine geringe oder gar keine Ionenleitung in dem flüssigen, mit der Elektrode in Kontakt stehenden Elektrolyten stattfindet. So ist z. B. die Elektrolyse von reinem, bidestilliertem Wasser mit einem spezifischen Widerstand von über 2 000 000  $\Omega \text{ cm}$  in einer Zelle eines solchen Typs, die mit einer Kationenaustauschmembran ausgestattet war, erfolgreich bei einer überraschend niedrigen Zellspannung durchgeführt worden.

Wenn zudem die Elektrolyse einer Alkalimetallsalzlauge in derselben Zelle durchgeführt wird, verändert sich die Zellspannung nicht wesentlich, wenn die Zelle von der horizontalen Lage in die vertikale Lage gebracht wird. Dies deutet darauf hin, daß der Teil des Zellspannungsabfalls, der auf dem sogenannten Bläseneffekt beruht, vernachlässigbar ist. Dieses Verhalten ist ähnlich, dem Verhalten von Festelektrolytzellen, deren teilchenförmige Elektroden mit der Membran verbunden sind. Dies steht im Gegensatz zu dem Verhalten von traditionellen Membranzellen, die mit grob durchlöchernten Elektroden, die entweder mit der Membran in Kontakt stehen oder einen geringen Abstand von dieser Membran besitzen, ausgestattet sind. Dort beeinflußt der Bläseneffekt die Zellspannung stark. Diese Zellspannung ist normalerweise kleiner, wenn die Elektrode, an der sich Gas entwickelt, horizontal und etwas unterhalb der Elektrolytenoberfläche gehalten wird, und ist am größten, wenn die Elektrode vertikal angebracht ist. Dies beruht auf einer Verminderung der Gasentwicklungsgeschwindigkeit und darauf, daß sich die Gasbläschen verstärkt entlang der Höhe der Elektrode ansammeln.

Eine Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens beruht sicherlich teilweise darauf, daß sich die Zelle im wesentlichen wie eine Festelektrolytzelle verhält, da der Hauptteil der Ionenleitung in der Membran stattfindet. Dieses Verhalten beruht auch darauf, daß die zwischen der feinmaschigen Elektrodenschicht und der Membran elastisch angebrachten Kontakte, die extrem kleine individuelle Kontaktflächen aufweisen, in der Lage sind, die sich an der Kontaktfläche bildenden sehr kleinen Gasmengen schnell freizugeben und den Kontakt sofort wieder herzustellen, sobald der Gasdruck abgefallen ist. Die elastisch komprimierte Elektrode bewirkt einen im wesentlichen einheitlichen Kontaktdruck und stellt sicher, daß die Elektrodenoberfläche und die Membran einheitlich und im wesentlich vollständig mit sehr kleinen und dicht beieinander liegenden Kontaktpunkten bedeckt sind. Diese Matte gibt auch leicht das Gas frei, so daß ein im wesentlichen konstanter Kontakt zwischen der Elektrodenoberfläche und den funktionellen Ionenaustauschgruppen auf der Oberfläche der Membran, die als Elektrolyt der Zelle wirken, aufrechterhalten wird.

Von den Figuren zeigt

Fig. 1 eine fotografische Wiedergabe einer Ausführungsform einer erfindungsgemäßen elastisch komprimierbaren Matte;

Fig. 2 eine fotografische Wiedergabe einer anderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen elastisch komprimierbaren Matte;

Fig. 3 eine fotografische Wiedergabe einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen elastisch komprimierbaren Matte;

Fig. 4 eine horizontale Schnittansicht in auseinandergezogener Anordnung der erfindungsgemäßen Festelektrolytzelle, die mit einem typischen komprimierbaren Elektrodensystem der beanspruchten Art ausgestattet ist, wobei der komprimierbare Teil spiralenförmige Drähte umfaßt;

Fig. 5 eine horizontale Schnittansicht der zusammengebauten Zelle der Fig. 4;

Fig. 6 eine perspektivische Ansicht in auseinandergezogener Anordnung einer anderen bevorzugten Ausführungsform des Stromkollektors der Zelle der Fig. 4;

Fig. 7 eine perspektivische Ansicht in auseinandergezogener Anordnung einer anderen bevorzugten Ausführungsform des Stromkollektors der Zelle der Fig. 4;

Fig. 8 eine Schnittansicht in auseinandergezogener Anordnung einer anderen bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elektrolysezelle;

Fig. 9 eine horizontale Schnittansicht der zusammengebauten Zelle der Fig. 8;

Fig. 10 eine schematische Abbildung, die das Elektrolyt-Zirkulationssystem zeigt, das in Verbindung mit der hier beschriebenen Zelle benutzt wird.

Die in Fig. 1 gezeigte komprimierbare Elektrode oder ein Teil davon umfaßt eine Reihe von ineinander verschlungenen schraubenartigen zylindrischen Spiralen, die aus Nickeldraht von 0,6 mm (oder weniger) Durchmesser bestehen. Die Spiralen dieser Drähte stehen mit den benachbarten Spiralen in gegenseitigem Eingriff und besitzen einen Spirалendurchmesser von 15 mm.

Eine typische Ausführungsform des Gefüges der Fig. 2 umfaßt im wesentlichen schraubenartige Spiralen 2, die abgeflacht oder elliptisch sind und aus Nickeldraht mit einem Durchmesser von 0,5 mm bestehen, wobei ihre Windungen mit den benachbarten gegenseitig ineinander verwoben sind und die kleinere Achse der Helix 8 mm beträgt.

Eine typische Ausführungsform des Gefüges der Fig. 3 besteht aus einem Geflecht aus Nickeldraht mit

0,15 mm Durchmesser, das durch Formung gekräuselt ist. Die Amplitude oder Höhe oder Tiefe der Kräuselung beträgt 5 mm, wobei der Abstand zwischen den Wellen 5 mm beträgt. Die Kräuselung kann so gestaltet sein, daß sich schneidende parallele Crimpreihen ergeben, wodurch ein grätenartiges Muster entsteht, wie in Fig. 3 gezeigt.

5 Die in Fig. 4 gezeigte Zelle ist besonders für die Elektrolyse von Natriumchloridsalzlauge nützlich und weist einen der erfindungsgemäßen Stromkollektoren auf. Sie besteht im wesentlichen aus einer vertikalen anodischen Endplatte 3, die entlang ihres gesamten Umfanges mit einer abdichtenden Oberfläche 4 versehen ist, so daß sie die peripheren Ecken der Membran 5 abdichtend berührt, wobei eine flüssigkeitsundurchlässige isolierende Abdichtung (nicht gezeigt) eingefügt wird. Die anodische Endplatte 3 ist auch in bezug auf den Teil der  
10 abdichtenden Oberfläche, der der Fläche der Anode 7 entspricht, mit einer zentralen Aussparung 6 versehen. Diese Fläche der Anode 7 ist wiederum mit der Membranoberfläche verbunden. Die Endplatte kann aus Stahl bestehen, wobei ihre den Anolyten berührende Seite mit Titan oder einem anderen passivierbaren Ventilmaterial plattiert ist. Sie kann auch aus Graphit oder formbaren Mischungen von Graphit und einem chemisch resistenten Harzbindemittel bestehen.

15 Der anodische Kollektor besteht vorzugsweise aus einem Sieb aus Titan, Niob oder einem anderen Ventilmaterial oder aus einem expandierten Blech 8, das mit einem nicht passivierbaren und elektrolysebeständigen Material überzogen ist. Dieses Material kann aus Edelmetallen und/oder Edelmetalloxiden der Platingruppenmetalle bestehen. Das Sieb oder das expandierte Blech 8 ist mit der Reihe von Rippen oder Vorsprüngen 9 verschweißt oder liegt einfach nur an ihnen an. Diese Rippen oder Vorsprünge 9 bestehen aus Titan oder einem  
20 anderen Ventilmaterial und sind auf die ausgesparte Zone 6 der Zellenendplatte aufgeschweißt, so daß die Siebebene parallel und vorzugsweise koplanar mit der Ebene der abdichtenden Oberfläche 4 der Endplatte verläuft.

Die vertikale kathodische Endplatte 10 besitzt an ihrer inneren Seite in bezug auf die periphere abdichtende Oberfläche 12 eine zentral ausgesparte Zone 11. Diese ausgesparte Zone 11 ist im wesentlichen planar, d. h. sie besitzt keine Rippen und verläuft parallel zu der Ebene der abdichtenden Oberfläche. In diese ausgesparte Zone der kathodischen Endplatte wird eine erfindungsgemäße elastisch komprimierbare Matte (Stromkollektor) 13, die vorzugsweise aus einer Nickellegierung besteht, eingelegt.

Die Dicke des nicht komprimierten elastischen Kollektors ist vorzugsweise 10 bis 60% größer als die Tiefe der bezüglich der Ebene der abdichtenden Oberfläche ausgesparten zentralen Zone 11. Beim Zusammenbau der Zelle wird der Kollektor auf 10 bis zu 60% seiner ursprünglichen Dicke zusammengedrückt, wodurch eine elastische Rückstellkraft ausgeübt wird, die vorzugsweise im Bereich von 7,8 bis 58,8 kPa pro cm<sup>2</sup> projizierter Oberfläche liegt. Die kathodische Endplatte 10 kann aus Stahl oder irgendeinem anderen elektrischen Material bestehen, das gegenüber Wasserstoff und Ätzalkali resistent ist.

Die Membran 5 ist vorzugsweise eine lösungsundurchlässige Kationenaustauschmembran. Diese Membran kann z. B. aus einem 0,3 mm dicken Polymerfilm eines Copolymers von Tetrafluoräthylen und Perfluorsulfon-  
35 lätboxyvinyläther, der Ionenaustauschgruppen wie Sulfon-, Carboxyl- oder Sulfonamidgruppen aufweist, bestehen. Da die Membran sehr dünn ist, ist sie relativ flexibel und neigt dazu, durchzuhängen, sich zu dehnen oder auf andere Weise zu verformen, wenn sie nicht unterstützt wird.

Mit der anodischen Seite der Membran ist eine Anode 7 verbunden, die aus einer 20 bis 150 µm dicken porösen Schicht von Partikeln besteht. Diese Partikel bestehen aus einem elektrisch leitenden und elektrokatalytischen Material, vorzugsweise Oxiden und gemischten Oxiden von wenigstens einem Platingruppenmetall. Mit der kathodischen Seite der Membran ist die Kathode 14 verbunden, die aus einer 20 bis 150 µm dicken porösen Schicht aus Partikeln besteht. Diese Partikel bestehen aus einem leitenden Material mit einer niedrigen Wasserstoffüberspannung, vorzugsweise aus Graphit und Platinschwamm in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 bis  
45 5 : 1.

Das zum Verbinden der Partikel mit der Membranoberfläche benutzte Bindemittel besteht vorzugsweise aus Polytetrafluoräthylen (PTFE) und die Elektroden werden durch Sinterung einer Mischung von PTFE und Partikeln aus leitendem katalytischem Material gebildet, so daß die Mischung einen porösen Film ergibt. Dann wird der Film bei solch hohen Temperaturen auf die Membran gepreßt, daß sie sich verbinden. Diese Verbindung wird durch Aufeinanderlegen der Elektrodenbleche, wobei sich die Membran zwischen ihnen befindet, und anschließendes Zusammenpressen bewirkt. Dadurch werden die Elektrodenpartikel in die Membran eingebettet.

Gewöhnlich wird die Membran durch Kochen in einem wäßrigen Elektrolyt, wie z. B. einer Salzlösung, einer Säure oder einer Alkalimetallhydroxidlösung hydratisiert bzw. gewässert und ist daher stark hydratisiert und  
55 enthält eine beträchtliche Menge, 10 bis 20 Gew.-% oder mehr, an Wasser, das entweder als Hydrat gebunden oder nur absorbiert ist. In diesem Fall muß vorsichtig vorgegangen werden, um einen zu starken Wasserverlust beim Laminierungsprozeß zu vermeiden.

Da das Laminat zur Laminierung sowohl einer Hitze- als auch einer Druckbehandlung unterworfen wird, besteht die Gefahr, daß das Wasser verdampft.

60 Diese Verdampfung kann durch eine oder mehrere der folgenden Maßnahmen so gering wie möglich gehalten werden:

- (1) das Laminat wird in eine undurchlässige Hülle eingeschlossen, z. B. zwischen zwei Metallfolien, die an ihren Enden zusammengepreßt oder verschlossen werden, so daß eine mit Wasser gesättigte Atmosphäre über dem Laminat erhalten bleibt;
- (2) die Formschale wird so geformt, daß das Wasser schnell zu dem Laminat zurückkehrt; und
- (3) das Formen wird in einer Dampfatmosfera durchgeführt.



Die mit den Membranoberflächen verbundenen Elektroden besitzen eine vorstehende Fläche, die den zentralen ausgesparten Zonen 6 und 11 der beiden Endplatten entspricht.

Fig. 5 zeigt eine zusammengebaute Zelle der Fig. 4, wobei gleiche Teile in den beiden Zeichnungen mit denselben Bezugsnummern bezeichnet sind. Wie dort gezeigt, sind die Endplatten 3 und 10 zusammengefügt, wodurch die aus spiralförmigen Windungen bestehende Platte oder Matte 13 gegen die Elektrode 14 gepreßt wird. Wenn die Zelle in Betrieb ist, besteht der Anolyt z. B. aus einer gesättigten Natriumchloridsalzlauge, die durch die Anodenkammer zirkuliert. Vorzugsweise wird der frische Anolyt durch ein Einlaßrohr (nicht gezeigt) in die Nähe des Kammerbodens geleitet. Der verbrauchte Anolyt wird zusammen mit dem entwickelten Chlor durch ein Auslaßrohr (nicht gezeigt), das sich oben an der Kammer befindet, abgeleitet.

Die Kathodenkammer wird durch ein Einlaßrohr (nicht gezeigt) im Boden der Kammer mit Wasser oder einer verdünnten Lauge gefüllt. Die erhaltene Lauge wird in Form einer konzentrierten Lösung durch ein Auslaßrohr (nicht gezeigt) im oberen Teil der Kathodenkammer abgeführt. Der an der Kathode entwickelte Wasserstoff kann entweder zusammen mit der konzentrierten, alkalischen Lösung oder durch ein anderes Auslaßrohr im oberen Teil der Kammer abgeführt werden.

Da das Maschengeflecht des elastischen Kollektors offen ist, wird der Fluß des Gases oder des Elektrolyten durch den komprimierten Kollektor nur wenig oder überhaupt nicht behindert. Die anodischen und kathodischen Endplatten sind beide mit einer äußeren Stromquelle verbunden. Der Strom fließt durch eine Reihe von Rippen 9 zu dem anodischen Stromkollektor 8. Von dort wird er über eine Vielzahl von Kontaktpunkten, die sich zwischen dem expandierten Blech 8 und der Anode 7 befinden, zur Anode 7 geleitet. Die Ionenleitung findet im wesentlichen durch die Ionenaustauschmembran 5 statt, wobei der Strom im wesentlichen durch Natriumionen, die durch die Membran 5 von der Anode 7 zu der Kathode 14 der Zelle wandern, geleitet wird. Der Strom fließt dann über eine Vielzahl von Kontaktpunkten, die sich zwischen dem Nickeldraht und der Kathode befinden, von der Kathode 14 zu dem Stromkollektor 13 und von dort über eine Vielzahl von Kontaktpunkten zu der Kathodenplatte 10.

Nach dem Zusammenbau der Zelle ist der Stromkollektor 13 vorzugsweise auf 10 bis 60% seiner ursprünglichen Dicke zusammengedrückt worden. Das bewirkt, daß seine einzelnen Windungen oder Crimps eine elastische Rückstellkraft gegen die Oberfläche der Kathode 14 ausüben. Diese drückt wiederum gegen die stützende Oberfläche, die durch den im wesentlichen nicht deformierbaren anodischen Stromkollektor 8 gebildet wird. Diese Kraft hält den gewünschten Druck auf den Kontaktpunkten, die sich zwischen dem kathodischen Kollektor und der Kathode 14 bzw. zwischen dem anodischen Kollektor und der Anode 7 befinden, aufrecht.

Da die elastische Verformung zwischen benachbarten Spiralen oder benachbarten Crimps des elastischen Stromkollektors nicht behindert ist, kann er sich den unvermeidbaren geringen Abweichungen von der Planarität und Parallelität, die zwischen den zusammenwirkenden Ebenen auftreten, anpassen. Diese Ebenen werden durch den anodischen Kollektor 8 und durch die Oberfläche 11 der Kathode gebildet. Die geringen Abweichungen, die normalerweise bei den gewöhnlichen Fabrikationsprozessen auftreten, können dadurch in einem wesentlichen Ausmaß ausgeglichen werden.

In den Fig. 6 und 7 werden schematisch, in perspektivischer Teilansicht und in auseinandergezogener Anordnung, zwei bevorzugte Ausführungsformen der elastisch komprimierbaren Stromkollektormatte 13 der in den Fig. 4 und 5 gezeigten Zelle wiedergegeben. Um der Einfachheit willen werden nur relevante Teile dargestellt, die mit denselben Bezugsnummern wie in den Fig. 4 und 5 bezeichnet sind. Die elastisch komprimierbare Matte der Fig. 6 besteht aus einer Reihe von schraubenartigen zylindrischen Spiralen. Diese Spiralen bestehen aus einem Nickeldraht 13 mit einem Durchmesser von 0,6 mm, deren Windungen vorzugsweise ineinander verwoben sind. Die fotografische Wiedergabe der Fig. 1 zeigt dies jedoch noch deutlicher. Der Durchmesser der Windungen beträgt 10 mm. Zwischen das elastische Gewebe oder die elastische Platte 13a und die Membran 5, auf deren Oberfläche sich die Kathodenschicht 14 befindet, wird eine dünne durchlöchernte Platte 13b angebracht, die vorteilhafterweise aus einer expandierten, 0,3 mm dicken Nickelplatte besteht. Die durchlöchernte Platte 13 ist sehr flexibel und biegsam und stellt einem durch die elastischen Rückstellkräfte verursachten Biegen oder Beugen nur einen vernachlässigbaren Widerstand entgegen. Diese Rückstellkräfte werden durch die Drahtschlingen der Platte 13a beim Zusammendrücken gegen die Membran 5 ausgeübt. Fig. 7 gibt eine ähnliche Ausführungsform wieder, wie sie schon in der Fig. 6 beschrieben wurde. Jedoch besteht hier das elastisch komprimierte Gewebe oder die Schicht 13a aus einem gewellten, gewirkten Gewebe aus Nickeldraht mit einem Durchmesser von 0,15 mm, wie es schon in der fotografischen Wiedergabe der Fig. 3 gezeigt wurde.

Fig. 8 zeigt eine andere erfindungsgemäße Ausführungsform. Diese Zelle ist besonders geeignet für die Elektrolyse von Natriumchloridsalzlauge. Sie weist eine vertikale anodische Endplatte 3 auf. Diese Endplatte ist entlang ihres gesamten Umfangs mit einer abdichtenden Oberfläche 4 versehen, so daß sie abdichtend die peripheren Ecken des Diaphragmas oder der Membran 5 berührt. Zusätzlich kann eine flüssigkeitsundurchlässige, isolierende periphere Abdichtung (nicht gezeigt) dazwischen gelegt werden. Die anodische Endplatte 3 ist bezüglich der abdichtenden Oberfläche auch mit einer zentralen ausgesparten Fläche 6 versehen. Dabei reicht die Fläche von einer unteren Zone, wo die Salzlauge eingeführt wird, bis zu einer oberen Zone, wo verbrauchte oder teilweise verbrauchte Lauge und entwickeltes Chlor abgeführt werden. Dabei gehen diese Zonen gewöhnlich im unteren und oberen Teil schnell ineinander über. Die Endplatte kann aus Stahl bestehen, wobei ihre den Anolyten berührende Seite mit Titan oder einem anderen passivierbaren Ventilmaterial plattiert ist. Sie kann auch aus Graphit oder einer formbaren Mischung aus Graphit und einem chemisch resistenten Harzbindemittel oder aus einem anderen anodisch resistenten Material bestehen.

Die Anode besteht vorzugsweise aus einem gas- und elektrolytdurchlässigen Metallsieb oder einer expandierten Platte 8, die aus Titan, Niob oder einem anderen Ventilmaterial bestehen. Dieses Sieb oder die Platte sind mit einem nicht passivierbaren und elektrolyse-resistenten Material überzogen. Das Material besteht aus Edelmetallen und/oder Edelmetalloxiden und gemischten Oxiden der Metalle der Platingruppe. Es kann auch ein anderer

elektro-katalytischer Überzug verwendet werden, der als anodische Oberfläche dient, wenn er auf ein elektrisch leitendes Substrat aufgebracht wird. Die Anode ist im wesentlichen steif und das Sieb ist so dick, daß der Elektrolysestrom von den Rippen 9 ohne übermäßige Ohmverluste übergeleitet wird.

Die vertikale, kathodische Endplatte 10 besitzt auf ihrer inneren Oberfläche bezüglich der peripheren, abdichtenden Oberfläche 12 eine zentrale, ausgesparte Zone 11. Diese ausgesparte Zone 11 ist im wesentlichen planar, d. h. sie ist ohne Rippen und verläuft parallel zu der Ebene der abdichtenden Oberfläche. Das elastisch komprimierbare Elektrodenelement 13 besteht vorteilhafterweise aus einer Nickellegierung und ist innerhalb dieser ausgesparten Zone der kathodischen Endplatte angebracht. Die Elektrode der in dieser Zeichnung dargestellten Ausführungsform besteht aus einer Draithelix oder einer Vielzahl von ineinander verschlungenen Helices, wobei diese Helices direkt an die Membran stoßen können. Jedoch wird vorzugsweise, wie gezeigt, ein Sieb 14 zwischen die Draithelix und die Membran gelegt, so daß die Helix und das Sieb verschiebbar aneinander und an die Membran stoßen.

Die Räume zwischen den benachbarten Spiralen der Helix sollten so groß sein, daß ein ungehinderter Gas- und Elektrolytfluß zwischen den Spiralen, z. B. in die von der Helix eingeschlossenen zentralen Zonen und aus diesen hinaus, gegeben ist. Diese Zwischenräume sind im allgemeinen sehr groß, oftmals 3- bis 5mal größer als der Drahtdurchmesser. Die Dicke der nicht komprimierten schraubenartigen Drahtwindungen ist vorzugsweise 10 bis 60% größer als die Tiefe der bezüglich der Ebene der abdichtenden Oberfläche ausgesparten zentralen Zone 11. Beim Zusammenbau der Zelle wird die Windung auf 10 bis 60% ihrer ursprünglichen Dicke zusammengepreßt, wodurch sie eine elastische Rückstellkraft von vorzugsweise 7,8 bis 9,8 kPa pro cm<sup>2</sup> vorstehender Oberfläche ausübt.

Die kathodische Endplatte 10 kann aus Stahl oder einem anderen elektrisch leitenden Material, das gegenüber Alkali und Wasserstoff resistent ist, bestehen. Die Membran 5 besteht vorzugsweise aus einer flüssigkeitsundurchlässigen Kationenaustauschmembran, wie oben beschrieben. Das Sieb besteht geeigneterweise aus einem Nickeldraht oder einem anderen Material, das unter kathodischen Bedingungen korrosionsbeständig ist. Obwohl das Sieb steif sein kann, sollte es vorzugsweise flexibel und im wesentlichen nicht steif sein, so daß es leicht gebogen werden kann, um die Unregelmäßigkeiten der kathodischen Oberfläche der Membran auszugleichen. Diese Unregelmäßigkeiten können in der Membranoberfläche selber liegen, jedoch beruhen sie gewöhnlich auf Unregelmäßigkeiten der steiferen Anode, gegen die die Membran drückt. Im allgemeinen ist das Sieb flexibler als die Helix.

Für die meisten Zwecke sollte die Maschengröße des Siebes kleiner sein als die Größe der Öffnungen zwischen den Spiralen der Helix. Siebe mit Öffnungen von 0,5 bis 3 mm Breite und Länge sind geeignet, obwohl feinmaschigere Siebe besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung darstellen. Das dazwischen liegende Sieb kann eine Vielzahl von Funktionen erfüllen. Erstens ist es elektrisch leitend und besitzt somit eine aktive Elektrodenoberfläche. Zweitens verhindert es, daß die Membran durch die Helix oder ein anderes komprimierbares Elektrodenelement lokal abgeschliffen, durchdrungen oder daß dünne Stellen erzeugt werden. Da die komprimierte Elektrode lokal begrenzt gegen das Sieb drückt, ermöglicht das Sieb eine Verteilung des Druckes auf benachbarte Druckpunkte entlang der Membranoberfläche. Es verhindert auch, daß ein verzogenes Teil der Spirale die Membran durchdringt oder abschleift.

Es wurde gefunden, daß durch das Zusammendrücken der Elektrode die Gesamtspannung, die für die Aufrechterhaltung eines Stromflusses von 1000 Ampère pro m<sup>2</sup> aktiver Membranoberfläche oder mehr erforderlich ist, wirksam vermindert wird. Gleichzeitig sollte die komprimierbare Elektrode nur soweit zusammengedrückt werden, daß sie für den Elektrolyt- und Gasfluß offen bleibt. Somit bleiben, wie in Fig. 9 gezeigt, die Spiralen offen, so daß zentrale, vertikale Kanäle entstehen, durch die der Elektrolyt und das Gas aufsteigen können. Zudem besitzen die Spiralen einen gewissen Abstand, damit der Katholyt zu der Membran und den Seiten der Spiralen gelangen kann. Die Drähte der Spiralen besitzen im allgemeinen einen kleinen Durchmesser, der von 0,05 bis 0,5 mm reicht. Jedoch sind auch dickere Drähte möglich, die aber steifer und weniger komprimierbar sind. Daher beträgt der Drahtdurchmesser selten mehr als 1,5 mm.

Fig. 9 zeigt die Zelle der Fig. 4 in zusammengebautem Zustand, wobei die gleichen Teile beider Zeichnungen mit denselben Bezugsnummern bezeichnet sind. Wie in dieser Ansicht gezeigt, sind die Endplatten 3 und 10 zusammengefügt, wodurch die Platte oder Matte 13 aus schraubenartigen Windungen gegen die Kathode 14 gepreßt wird. Bei Betrieb der Zelle besteht der Anolyt z. B. aus einer gesättigten Natriumchloridsalzlauge, die durch die Anodenkammer zirkuliert. Vorzugsweise wird frischer Anolyt durch ein Einlaßrohr (nicht gezeigt) in die Nähe des Kammerbodens geführt und der verbrauchte Anolyt wird durch ein Auslaßrohr (nicht gezeigt) im oberen Teil dieser Kammer zusammen mit dem entwickelten Gas abgeführt.

In die Kathodenkammer wird durch ein Einlaßrohr (nicht gezeigt) im Boden der Kammer Wasser oder eine verdünnte wäßrige Alkalilauge eingeführt. Die hergestellte, konzentrierte Alkalilösung wird durch ein Auslaßrohr (nicht gezeigt) im oberen Teil dieser Kammer abgeführt. Der an der Kathode entwickelte Wasserstoff kann aus der Kathodenkammer entweder zusammen mit der konzentrierten Alkalilauge oder durch ein anderes Auslaßrohr im oberen Teil der Kammer abgeführt werden.

Die anodischen und kathodischen Endplatten werden beide mit einer äußeren Stromquelle verbunden. Der Strom fließt durch eine Reihe von Rippen 9 zu der Anode 8. Die Ionenleitung findet im wesentlichen durch die Ionenaustauschmembran 5 statt, wobei der Strom im wesentlichen durch Natriumionen, die von der Anode 8 durch die Membran 5 zu der Kathode 14 der Zelle wandern, geleitet wird. Zwischen den Elektroden und der Membran befinden sich eine Vielzahl von Kontaktpunkten, durch die der Strom zu der Kathodenendplatte 10 fließt.

Nach dem Zusammenbau der Zelle ist der Stromkollektor 13 auf 10 bis 60% seiner ursprünglichen Dicke zusammengedrückt. Dadurch üben seine einzelnen Windungen oder Crimps eine elastische Rückstellkraft gegen die Kathodenoberfläche 14 und auch gegen die begrenzende Oberfläche aus, die durch die verhältnismäßig

steifere, im wesentlichen nicht deformierbare Anode oder durch den anodischen Stromkollektor 8 gebildet wird. Diese Rückstellkraft hält den gewünschten Druck auf den Kontaktpunkten aufrecht. Diese Punkte befinden sich sowohl zwischen der Kathode und der Membran als auch zwischen dem siebartigen Teil und dem schraubenartigen Teil der Kathode 14.

Da die schraubenartigen Spiralen und das Sieb zueinander und sowohl bezüglich der Membran als auch bezüglich der hinteren stützenden Wand verschiebbar sind, ist die elastische Verformung zwischen benachbarten Spiralen oder benachbarten Crimps der elastischen Elektrode nicht behindert, so daß sich diese lateral den unvermeidbaren geringen Abweichungen von der Planarität und Parallelität zwischen den zusammenwirkenden Ebenen anpassen können. Diese Ebenen werden durch die Anode 8 bzw. die stützende Oberfläche 11 des Kathodenabteils gebildet. Die geringen Abweichungen, die normalerweise bei Standardfabrikationsprozessen auftreten, werden daher in einem wesentlichen Ausmaß ausgeglichen.

Die Vorteile der erfindungsgemäßen elastischen Elektrode werden besonders bei Elektrolysiervorrichtungen deutlich, die in Form von Filterpressen angeordnet sind. Diese Vorrichtungen bestehen aus einer großen Anzahl von aneinandergereihten, zusammengeklammerten Elementarzellen, so daß Einheiten mit einer großen Produktionskapazität entstehen. In diesem Fall werden die Endplatten der in der Mitte liegenden Zellen durch die Oberflächen der bipolaren Separatoren gebildet, die mit ihren Oberflächen den entsprechenden Anoden- und Kathodenstromkollektor stützen. Die bipolaren Separatoren dienen somit nicht nur als Begrenzungswände der entsprechenden Elektrodenkammern, sondern verbinden elektrisch die Anode einer Zelle mit der Kathode der in Reihe geschalteten benachbarten Zelle.

Die erfindungsgemäßen elastisch komprimierbaren Elektroden verteilen aufgrund ihrer erhöhten Verformbarkeit den Spanndruck der Filterpreßeinheiten gleichmäßiger auf jede einzelne Zelle. Dies gilt besonders dann, wenn die gegenüberliegenden Seiten jeder Membran durch eine verhältnismäßig steife Anode 8 fest gestützt werden. In solchen Reihenzellen ist die Verwendung von elastischen Abdichtungen an den Oberflächen jeder einzelnen Zelle empfehlenswert.

Fig. 10 zeigt schematisch den Betriebsablauf der hier beanspruchten Zelle. Wie dort gezeigt, ist eine vertikale Zelle 20 der in den Querschnittsansichten der Fig. 5 oder 9 gezeigten Art mit einem Anolyt-Einlaßrohr 22 versehen, das in den Boden der Anolyt-Kammer (Anodenzone) der Zelle führt. Das Anolyt-Abflußrohr 24 ist am oberen Teil der Anodenzone angebracht. In ähnlicher Weise führt das Katholyt-Einlaßrohr 26 zum Boden der Katholyt-Kammer der Zelle 20. Oben an der Kathodenzone befindet sich ein Abflußrohr 28. Die Anodenzone wird durch die Membran 5 von der Kathodenzone getrennt. Auf die eine Seite der Membran wird die Anode 8 gepreßt und auf die Kathodenseite der Membran wird die Kathode 14 gepreßt. Die Membran steht hochkant und besitzt im allgemeinen eine Höhe von ungefähr 0,4 bis 1 m oder mehr.

Die Anodenkammer oder -zone wird auf einer Seite durch die Membran und die Anode und auf der anderen Seite durch die Anodenendwand 6 begrenzt (vgl. Fig. 5 oder 9). Die Kathodenzone wird auf der einen Seite durch die Membran und die Kathode und auf der anderen Seite durch die hochkante Kathodenendwand begrenzt. Bei Betrieb dieses Systems wird wäßrige Lauge vom Vorratstank 30 durch das Rohr 32, das mit einem Ventil versehen ist und das vom Tank 30 zum Rohr 22 führt, zum Rohr 22 geleitet. Ein Tank 34 zur Rezirkulation nimmt über das Rohr 25 überschüssige Salzlösung aus dem unteren Teil auf. Die Konzentration der in den unteren Teil der Anodenzone eintretenden Lösung wird so eingestellt, daß die Lösung möglichst gesättigt ist. Dies geschieht dadurch, daß man den Zufluß durch das Rohr 32 reguliert. Die Salzlösung tritt in den unteren Teil der Anodenzone ein und fließt nach oben, wobei sie die Anode berührt. Dabei entwickelt sich Chlor und steigt zusammen mit dem Anolyten nach oben und wird durch ein Rohr 24 zum Tank 34 abgeführt. Dann wird Chlor abgetrennt und entweicht, wie gezeigt, durch einen Ausgang 36. Die Salzlösung wird im Tank 34 gesammelt und zurückgeführt. Ein Teil dieser Salzlösung, die verbraucht ist, wird durch ein Überflußrohr 40 abgeleitet und wird erneut mit festen Alkalimetallhalogeniden gesättigt und gereinigt. Der Anteil an Erdalkalimetallhalogeniden oder anderen Verbindungen wird niedrig gehalten. Der Anteil ist deutlich niedriger als ein ppm pro Alkalimetallhalogenid. Häufig sind nur 50 bis 100 Erdalkalimetall-Gewichtsteile pro Milliarde Alkalihalogenid-Gewichtsteile vorhanden.

Auf der Kathodenseite wird Wasser von einem Tank oder einer anderen Quelle 42 über ein Rohr 44 zum Rohr 26 geleitet. Dort wird es mit einer wieder zugeführten Alkalimetallhydroxid-(NaOH)-Lösung, die über das Rohr 26 vom Tank 46 kommt, vermischt. Die Wasser-Alkalimetallhydroxid-Mischung tritt in den unteren Teil der Kathodenzone ein und steigt durch die komprimierte, gaspermeable Matte 13 (Fig. 5 oder 9) oder durch den Stromkollektor nach oben. Dabei berührt sie die Kathode und sowohl Wasserstoffgas als auch Alkalimetallhydroxid wird gebildet. Die Katholytenflüssigkeit wird durch ein Rohr 28 zum Tank 46 geleitet, wo Wasserstoff durch einen Ausgang 48 entweicht. Die Alkalimetallhydroxidlösung wird durch ein Rohr 50 abgeleitet und Wasser wird durch Rohre 44 und 26 hinzugeführt, so daß die Konzentration an NaOH oder einem anderen Alkalihydroxid so eingestellt werden kann, wie es gewünscht wird. Die erhaltene Lösung kann nur 5 bis 10 Gew.-% Alkalimetallhydroxide enthalten, jedoch enthält sie normalerweise über 15, vorzugsweise zwischen 15 und 40 Gew.-% Alkalimetallhydroxide.

Da sich Gas an beiden Elektroden entwickelt, ist es möglich und vorteilhaft, das Aufsteigen der entwickelten Gase auszunutzen. Dies wird dadurch erreicht, daß die Zelle gefüllt gehalten wird, und daß die Anoden- bzw. Kathodenelektrolytkammern verhältnismäßig schmal sind, so daß sie z. B. eine Breite von 0,5 bis 8 cm besitzen. Unter diesen Umständen steigt das entwickelte Gas schnell nach oben und führt dabei den Elektrolyten mit sich. Der Elektrolyt und das Gas werden gemeinsam durch ein Abflußrohr zum Tank abgeführt. Diese Zirkulation kann gewünschtenfalls auch durch Pumpen unterstützt werden.

Das gewirkte Metallgewebe kann bezüglich Größe und Feinheit variieren. Die geeigneterweise verwendeten Drähte besitzen einen Durchmesser von 0,1 bis 0,7 mm. Jedoch können auch größere oder kleinere Drähte verwendet werden. Diese Drähte werden so gewirkt, daß wellenförmige Drahtnetze entstehen, die eine Feinheit

von 4,0 mm — 0,15 mm lichte Maschenweite besitzen.

Die miteinander verwobenen, ineinander verschlungenen oder gewirkten Matten werden gewellt, so daß eine sich wiederholende Wellenform resultiert, oder sie werden lose gewoben oder in anderer Art und Weise angeordnet. Die Dicke des Gewebes beläuft sich dadurch auf das 5- bis 100- oder Mehrfache des Drahtdurchmessers, so daß die Matte komprimierbar ist. Da sich jedoch eine ineinander verschlungene Struktur ergibt und da aufgrund dieser Struktur nur eine eingeschränkte Verschiebung möglich ist, bleibt die Elastizität des Gewebes erhalten. Dies trifft besonders dann zu, wenn das Gewebe gefaltet oder gewellt wird, so daß sich gleichmäßige Wellen ergeben, die z. B. ein grätenartiges Muster bilden. Mehrere Schichten dieses gewirkten Gewebes können gewünschtenfalls aufeinander gelegt werden.

Falls die in Fig. 3 gezeigte Helix-Anordnung gewählt wird, sollten die Drahtelices elastisch komprimierbar sein. Der Drahtdurchmesser und der Durchmesser der Helix werden so bemessen, daß die notwendige Komprimierbarkeit und Elastizität gegeben ist. Der Durchmesser der nicht komprimierten Helix beträgt im allgemeinen das 10- oder Mehrfache des Drahtdurchmessers. So wurde z. B. ein Nickeldraht mit einem Durchmesser von 0,6 mm, aus dem Helices mit ungefähr 10 mm Durchmesser gewunden wurden, erfolgreich verwendet.

Wie oben beschrieben und in den Zeichnungen dargestellt, eignet sich Nickeldraht als Kathodenmaterial. Jedoch kann jedes andere Metall verwendet werden, das gegenüber kathodischen Bedingungen, gegenüber der von dem Elektrolyten verursachten Korrosion oder gegenüber der durch Wasserstoff hervorgerufenen Versprödung resistent ist. Es können somit auch rostfreier Stahl, Kupfer oder mit Kupfer beschichtetes Silber verwendet werden.

In den oben beschriebenen Ausführungsformen ist der komprimierbare Kollektor kathodisch polarisiert. Die Polung der Zellen kann natürlich auch umgekehrt werden, so daß der komprimierbare Kollektor anodisch polarisiert ist. Selbstverständlich muß in diesem Fall der Elektrodendraht gegenüber Chlor und anodischen Angriffen resistent sein. Die Drähte können aus einem Ventilmaterial bestehen, wie z. B. Titan oder Niob. Das Ventilmaterial wird vorzugsweise mit einer elektrisch leitenden, nicht passivierenden und gegenüber anodischen Bedingungen resistenten Schicht überzogen. Diese Schicht kann aus einem Metall oder Metalloxid der Platingruppe, einem aus zwei verschiedenen Metallen aufgebauten Spinell oder Perovskit bestehen.

In einigen Fällen kann die Verwendung des komprimierbaren Körpers als Anodenseite problematisch sein, wenn nicht genügend Halogenid zu der Elektroden-Membrangrenzschicht zugeführt werden kann. Wenn kein ausreichender Anteil des durch die Zelle fließenden Anolyten zu den anodischen Flächen gelangt, kann sich die Halogenidkonzentration aufgrund der Elektrolyse derart verringern, daß eher Sauerstoff als Halogen entwickelt wird. Dies wird vermieden, indem die Punktflächen der Elektroden-Membrankontakte klein gehalten werden. Die Kontakte sind selten breiter als 1 mm und oft schmaler als 0,5 mm. Dieser Effekt kann auch wirksam vermieden werden, indem man ein Netz mit verhältnismäßig feiner Maschenweite, 2,00 mm oder kleiner, zwischen der komprimierbaren Matte und der Membranoberfläche anbringt.

Obwohl solche Probleme auch an der Kathode auftreten, verursachen sie weniger Schwierigkeiten, da bei der Kathodenreaktion Wasserstoff entwickelt wird. Bei der Wasserstoffentwicklung treten keine Nebenreaktionen auf, obwohl die Kontakte verhältnismäßig groß sind, da Wasser und Alkalimetallionen durch die Membran wandern, so daß die Bildung von jeglichen Beiprodukten weniger wahrscheinlich ist. Daher ist es vorteilhaft, die komprimierbare Matte als Kathodenseite zu verwenden.

#### Patentansprüche

1. Elektrolysezelle mit einem Zellengehäuse und wenigstens einem Satz von gas- und elektrolyt-permeablen Elektroden, die durch eine ionenselektive Membran getrennt sind, wobei jede der Elektroden sich entlang einer Seite der Membran erstreckt und damit in Kontakt steht, mit Mitteln zum Zuführen eines Elektrolyts und Mitteln zum Abführen der Elektrolyseprodukte, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Elektrode, hinter der sich eine elektrisch leitende, elastisch auf 10–60% der ursprünglichen Dicke komprimierte verschiebbare Matte aus Metalldrahtgewebe befindet, wobei die Matte im wesentlichen die gleiche Ausdehnung wie die Elektrodenfläche besitzt, mit einem Druck von 4,9 bis 196,2 kPa belastet ist und diesen lateral gleichmäßig verteilt und wobei das Verhältnis von leeren Zwischenräumen zu dem von der komprimierten elastischen Schicht eingenommenen Volumen wenigstens 50% ist, flexibel ist und daß die andere Elektrode im wesentlichen steif ist.

2. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mit der elektrisch leitenden, elastisch komprimierten Matte in Kontakt stehende Elektrode ein dünnes, biegsames Sieb aus einem leitenden und korrosionsbeständigen Metall umfaßt, wobei das Sieb eine Kontaktpunktdichte bezüglich der Membranoberfläche von wenigstens 30 Punkten/cm<sup>2</sup> besitzt und wobei das Verhältnis zwischen der gesamten Kontaktfläche und der Membranfläche kleiner als 75% ist.

3. Elektrolysezelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im wesentlichen steife Elektrode mit der Membran an einer Vielzahl von Punkten in Kontakt steht, wobei die Kontaktpunktdichte wenigstens 30 Punkte/cm<sup>2</sup> beträgt und das Verhältnis zwischen der gesamten Kontaktfläche und der Membranfläche kleiner als 75% ist.

4. Elektrolysezelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode, hinter der sich die elastisch komprimierte Matte befindet, aus einer Schicht aus elektrisch leitenden und korrosionsbeständigen Teilchen besteht, welche an die Membranoberfläche gebunden ist.

5. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von leeren Zwischenräumen zum Volumen der elastisch komprimierten Matte 85 bis 96% beträgt.

6. Elektrolysezelle nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elastisch komprimierte Matte aus einem Metalldrahtgewebe, das durch Formung gewebt ist, besteht.

7. Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die elastisch komprimierte Matte aus einer Reihe von spiralenförmigen Windungen aus Metalldraht besteht.  
8. Verwendung der Elektrolysezelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Chloralkalielektrolyse.

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



- Leerseite -

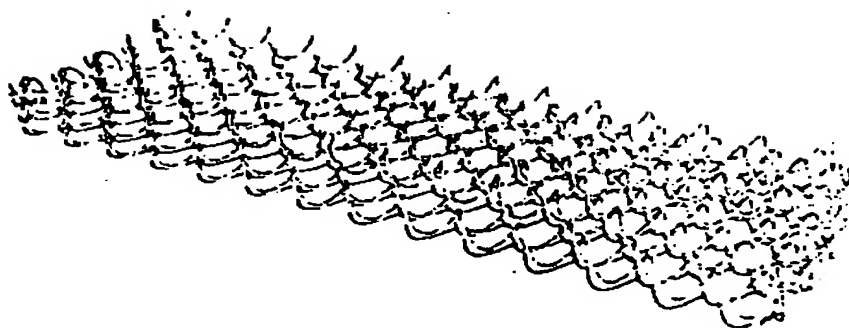


FIG. 1

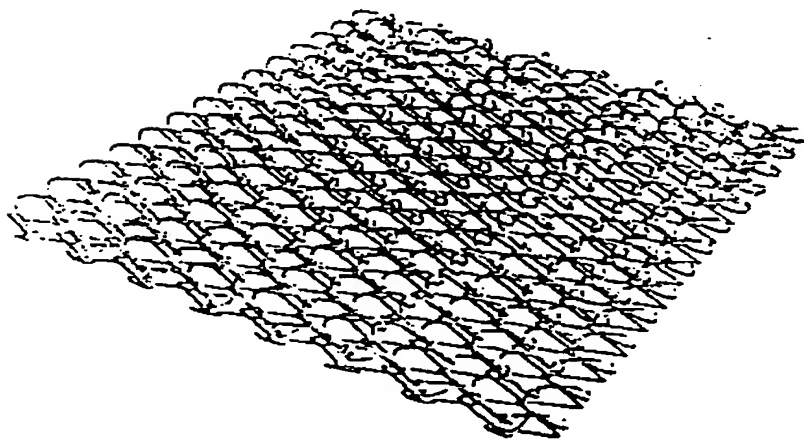


FIG. 2

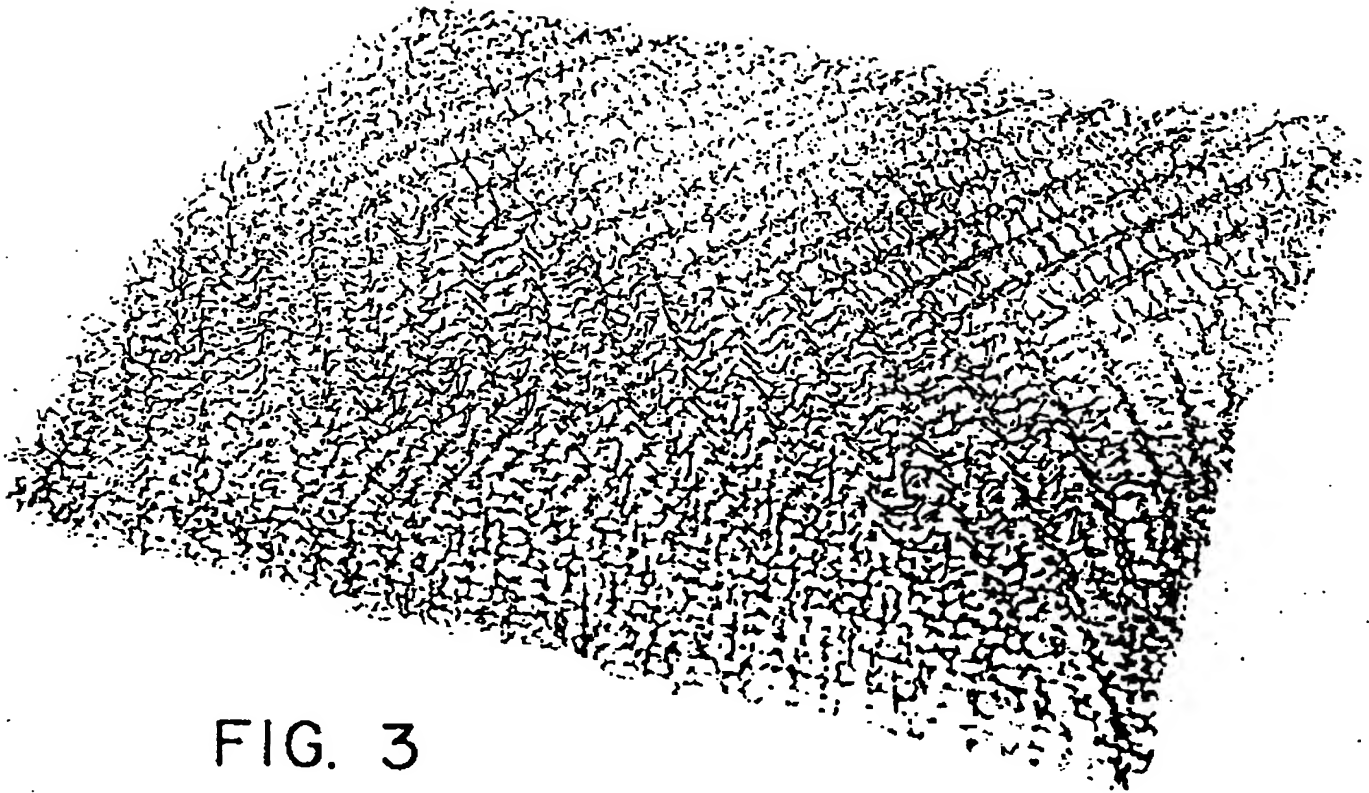


FIG. 3

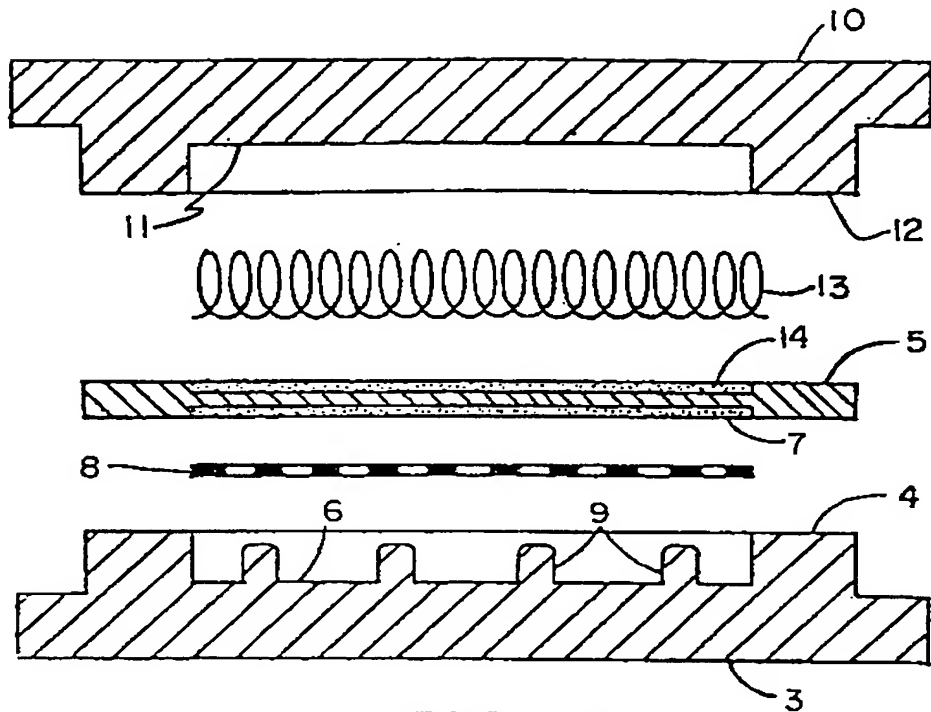


FIG. 4

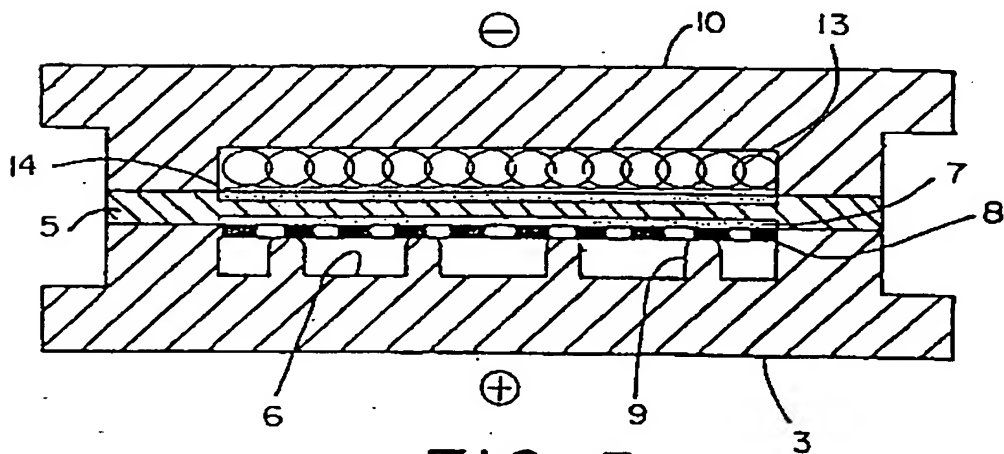


FIG. 5

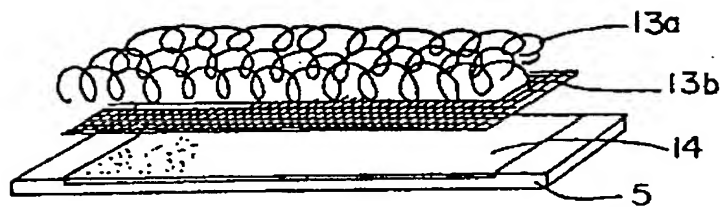


FIG. 6

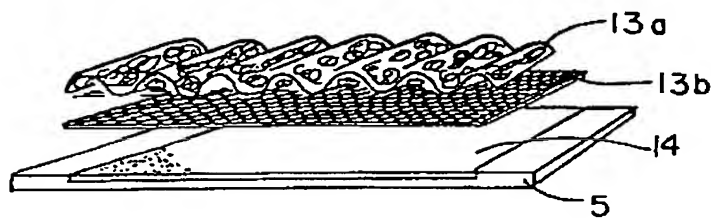


FIG. 7



FIG. 8

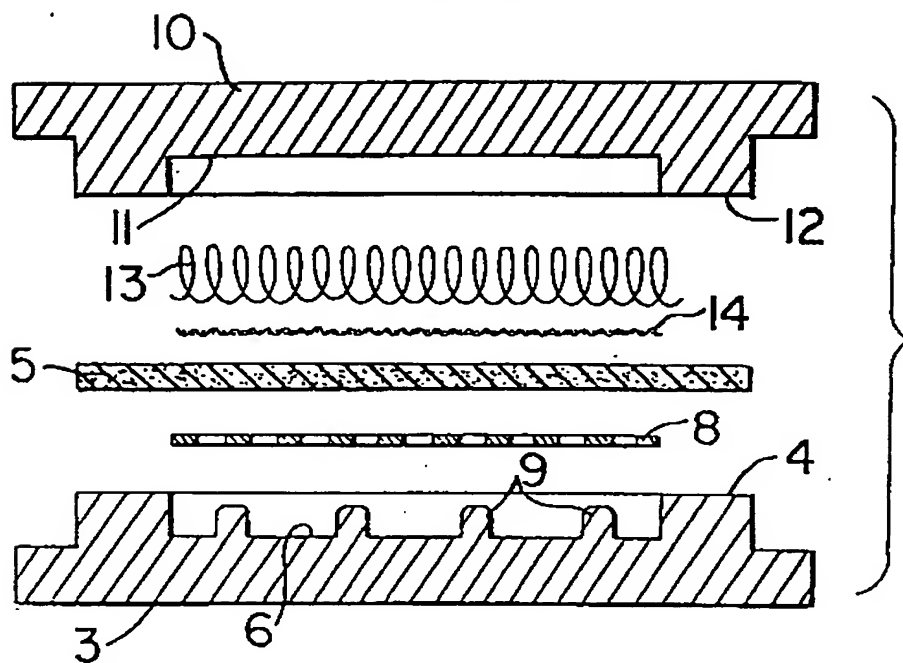


FIG. 9

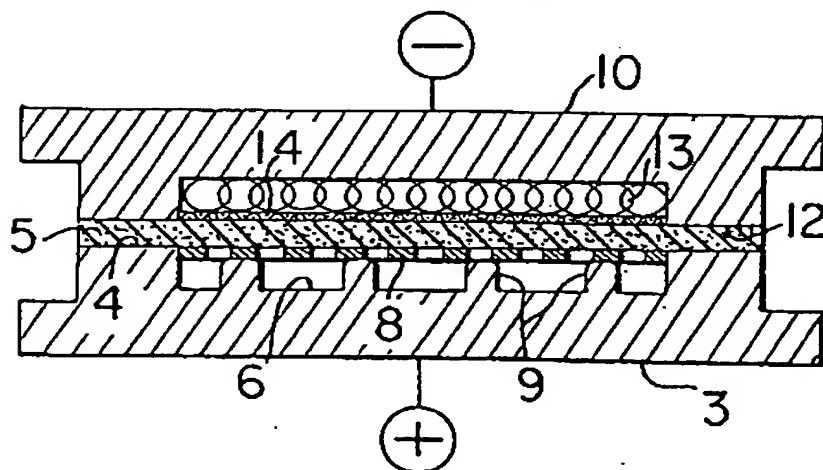
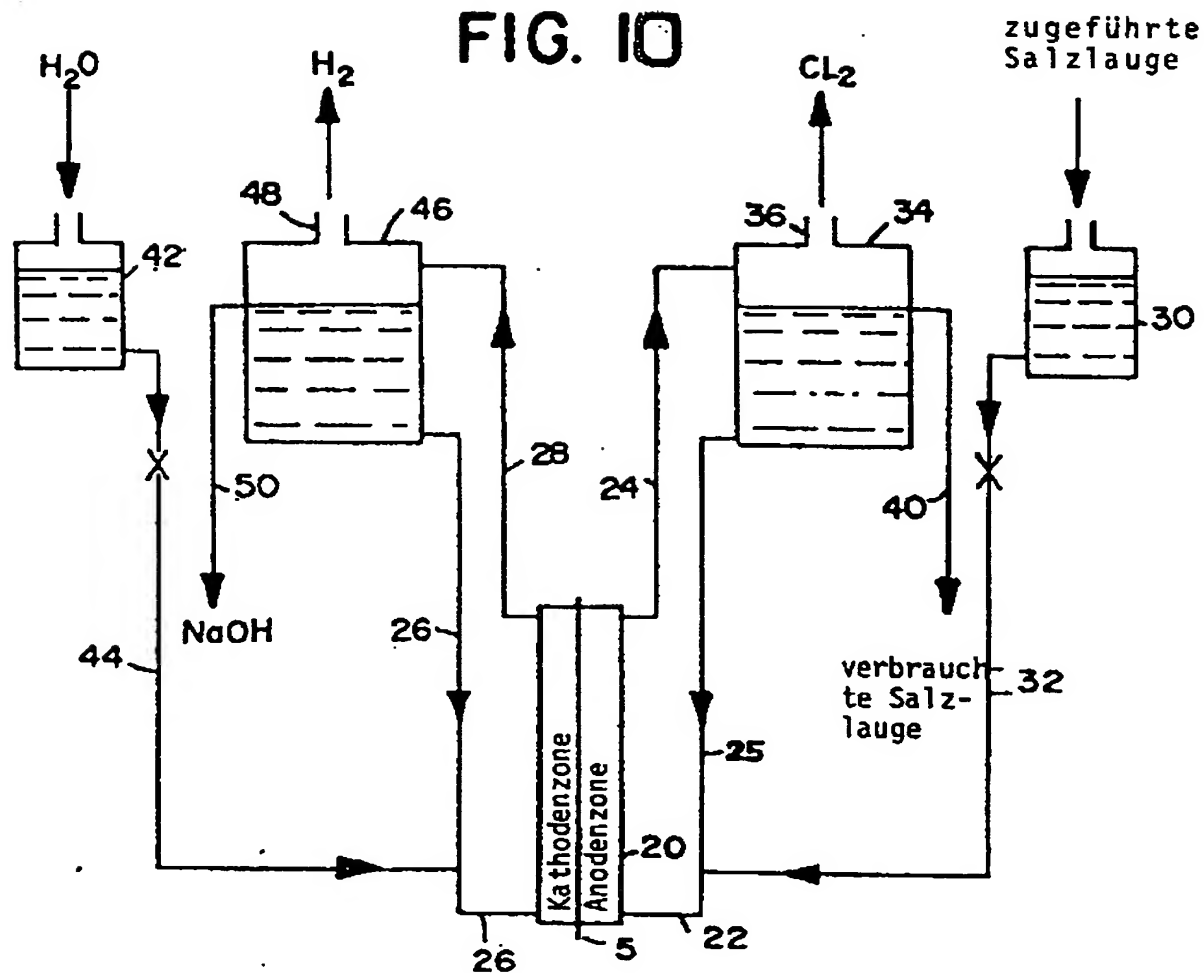


FIG. 10



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**